

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149950

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-326431

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 17.11.1998

(72)Inventor : KITANO SHINYA

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a discharge characteristic at high capacity and a high rate by covering each particle surface of a high-capacity positive electrode active material with magnesium-containing cobalt acid lithium that is excellent in electron conductivity and has a single layer structure.

SOLUTION: Each particle surface of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , M is a metal excluding Co and Ni) is provided with a positive electrode active material covered with magnesium containing cobalt acid lithium having a single layer structure. A coprecipitation method is used for the synthesis of the positive electrode active material, and an aqueous solution in which nickel nitrate and cobalt nitrate are dissolved is kept at 30° C, a sodium hydroxide aqueous solution is dripped into it, and hydroxides of nickel and cobalt are produced by coprecipitating them. Then, the positive electrode active material is synthesized by adding water to the nickel-cobalt hydroxide to form a dispersed solution, by dripping a sodium hydroxide aqueous solution and an aqueous solution in which cobalt nitrate and magnesium nitrate are dissolved into it, and by depositing a magnesium-cobalt hydroxide on the surface of the nickel-cobalt hydroxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by equipping the particle front face of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , and M are metals other than Co and nickel) with the positive active material covered with  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0.01 \leq x < 0.1$ ) of monolayer structure.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the rapid formation of small lightweight of electronic equipment, to the cell which is the power source, it is small and the demand to a light weight and a high energy consistency, and the rechargeable battery development in which repeat charge and discharge are still more possible is increasing. Moreover, early utilization of an electric vehicle is desired by environmental problems, such as air pollution and an increment in a carbon dioxide, and development of the outstanding rechargeable battery which has the descriptions, such as a well head, high power, a high energy consistency, and a light weight, is demanded.

[0003] The rechargeable battery which used nonaqueous electrolyte is put in practical use as a rechargeable battery which fills these demands. This cell has the cell several times the energy density of having used conventional aqueous electrolysis liquid. As the example, a cobalt multiple oxide, a nickel multiple oxide, or a spinel mold lithium manganic acid ghost is used for the positive electrode of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, and long lasting 4 Class V nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the carbon material which a lithium can emit [ occlusion and ], a stannic-acid ghost, etc. is put in practical use by the negative electrode.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By this nonaqueous electrolyte rechargeable battery, especially the cell which uses a lithium nickel system multiple oxide as positive active material, high capacity-ization is expectable compared with the cell which carries out a lithium cobalt system multiple oxide activity. However, since the voltage drop by polarization is remarkable and large in the discharge last stage, there is a problem that the property at the time of high rate discharge is inferior. Then, the place made into the object of this invention aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in high capacity and the discharge property at the time of a high rate.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which becomes this invention is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by equipping the particle front face of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{MzO}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , and M are metals other than Co and nickel) with the positive active material covered with the magnesium content cobalt acid lithium of monolayer structure.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Although this invention is explained below using the gestalt of suitable 1 operation, unless the meaning of this invention is exceeded, it cannot be overemphasized that it is not what is limited to below. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which becomes this invention It is what is characterized by equipping the particle front face of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{MzO}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , and M are metals other than Co and nickel) with the positive active material covered with the magnesium content cobalt acid lithium of monolayer structure. By covering the particle front face of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{MzO}_2$  positive active

material of high capacity with the magnesium content cobalt acid lithium ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ) of the monolayer structure excellent in electronic conductivity, whenever [ electronic conduction / of positive active material ] can be improved. Consequently, resistance between the particles of an active material can be made small, and the discharge property at the time of a high rate can be improved. The relation between discharge capacity and the rate of capacity degradation (20 cycles after) is shown with the presentation ratio (x) of Mg of the magnesium content cobalt acid lithium ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ) of monolayer structure in a table 1 whenever [ electronic conduction ]. About these electrochemical properties, it measured using 3 terminal glass cell. If in charge of manufacturing a positive electrode, it is a magnesium content cobalt acid lithium ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ; however) to a positive-electrode ingredient. 10 and 0.15 are used. X -- 0, 0.01, 0.03, 0.05, and 0. -- The powder 88 weight section of this magnesium content cobalt acid lithium (10  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ; however X 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0. 0.15), The carbon black 7 weight section which is an electric conduction assistant, and the polyvinylidene fluoride 5 weight section which is binding material were mixed, and it kneaded, adding a N-methyl-2-pyrrolidone solution suitably, and the slurry was produced. And this slurry was applied to the aluminium foil which is a positive-electrode charge collector with the doctor blade method, the vacuum drying of this was carried out at 150 degrees C, and each positive electrode was produced. The positive electrode produced above was used for the operation pole, and the lithium metal electrode was used for the counter electrode and the reference pole. The solvent made to dissolve the 6 fluoride [ phosphoric acid ] lithium  $\text{LiPF}_6$  in the mixed solvent with which ethylene carbonate and diethyl carbonate were mixed by the volume ratio of 1:1 at a rate of 1 mol/l was used for the electrolytic solution. The charge and discharge test followed each using 3 terminal glass cell produced above. The charging current discharged to 3.0V to the lithium metal by the discharge current of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, after considering as 0.5 mA/cm<sup>2</sup> and charging to 4.3V to a lithium metal. Moreover, the cycle trial was performed by repeating this actuation. Whenever [ electronic conduction ], desiccation solidification was carried out and the test sample manufactured [ after applying a golden paste to ends ] the paste, respectively, after making the 4mmx5mmx20mm prism sinter after pressing  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  compounded above at 800 degrees C for 12 hours. Measurement measured using direct current anodizing under the dry ambient atmosphere (-60 degrees C or less of dew-points) by the one terminal pair network method whenever [ electronic conduction ].

[0007]

[A table 1]

X	電子伝導度	放電容量	容量劣化率 (20 サイクル後)
0	$1.9 \times 10^{-4}$	147	10.5
0.01	$9.7 \times 10^{-2}$	149	9.6
0.03	$1.0 \times 10^{-1}$	143	10.1
0.05	$1.1 \times 10^{-1}$	140	11.3
0.10	$5.3 \times 10^{-2}$	134	14.2
0.15	$4.1 \times 10^{-3}$	129	15.5

[0008] It turned out that it is more desirable than a table 1 for the presentation ratio X of Mg of the magnesium content lithium cobalt acid to cover to take more preferably or less [ 0.01 or more ] for 0.03 less than [ 0.01 or more ] 0.1 by the atomic ratio. If it is this range, it is [ whenever / electronic conduction ] clear that the good engine performance is shown in all the discharge capacity and rates of capacity degradation (20 cycles after). Next, the positive active

material which becomes this invention was compounded. That is, it carried out to composition of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  covered with  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  using the coprecipitation method. First, the water solution in which the nickel nitrate of 0.8 mol/l and the cobalt nitrate of 0.2 mol/l were dissolved was kept at 30 degrees C, by dropping a sodium-hydroxide water solution, pH was set to 10-13, coprecipitation of the hydroxide ( $\text{nickel}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ) of nickel and cobalt was carried out, and it was generated. Next, water was added to the nickel-cobalt hydroxide of these 2 mol/l, and it considered as dispersion liquid, and keeping pH at 10-13 by dropping a sodium-hydroxide water solution at these dispersion liquid, the water solution made to dissolve the cobalt nitrate of 0.99 mol/l and the magnesium nitrate of 0.01 mol/l in these dispersion liquid was dropped, the magnesium-cobalt hydroxide was deposited on the front face of a nickel-cobalt hydroxide, and the nickel-cobalt hydroxide covered with the magnesium-cobalt hydroxide was compounded. It was made for the drip of the water solution in which the cobalt nitrate and the magnesium nitrate were dissolved to become one-mol % to the number of mols of the nickel-cobalt hydroxide added to dispersion liquid at this time. Here, the presentation of a hydroxide can be adjusted by adjusting the concentration of nickel nitrate, a cobalt nitrate, and a magnesium nitrate solution, and the amount of coats can be adjusted by adjusting the drip of a cobalt nitrate-magnesium water solution. Next, after drying by rinsing the compound hydroxide, To the nickel-cobalt hydroxide covered with this magnesium-cobalt hydroxide, a lithium hydroxide is mixed so that a lithium hydroxide may become one mol to one mol of nickel-cobalt hydroxides covered with the magnesium-cobalt hydroxide. The inside of oxidizing atmospheres, such as oxygen and air, By calcinating at 600-900 degrees C for 24 hours,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  covered with  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  was compounded. In addition, when compounding  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_x\text{M}_z\text{O}_2$  which added M of the third element, in case a nickel-cobalt hydroxide is compounded, it can compound by adding M of the third element. It measured by the approach as the above that it is [ Co / which was covered with  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  compounded with the above-mentioned coprecipitation method /  $0.2\text{O}_2$  /  $\text{LiNi}_{0.8}$ ] the same about the discharge capacity and the charge-and-discharge property at whenever [ electronic conduction ], and the time of a high rate. Moreover, about  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  covered with  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ , it adjusted by the same technique as the above of what the amount of coats of  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  set to 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, and 50:50 by the mole ratio of  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ : $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , and the same trial was performed. This result is shown in a table 2. In addition, the charging current discharged to 3.0V to the lithium metal by the discharge current of 5 mA/cm<sup>2</sup>, after considering as 0.5 mA/cm<sup>2</sup> and charging to 4.3V to a lithium metal. Moreover, the cycle trial was performed by repeating this actuation.

[0009]

[A table 2]

被覆層のモル比	電子伝導度 (S/cm)	5.0mA/cm <sup>2</sup> での放電容量 (mAh/g)	容量劣化率(%) (20 サイクル後)
0 : 100	$3.4 \times 10^{-4}$	154	9.8
1 : 99	$5.6 \times 10^{-3}$	159	9.1
5 : 95	$3.7 \times 10^{-2}$	162	8.1
10 : 90	$7.3 \times 10^{-2}$	166	7.4
20 : 80	$8.4 \times 10^{-2}$	161	7.6
30 : 70	$9.1 \times 10^{-2}$	157	8.3
40 : 60	$9.3 \times 10^{-2}$	154	8.5
50 : 50	$9.5 \times 10^{-2}$	145	9.2

[0010] From a table 2, by covering with  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  showed that whenever [ electronic conduction ] improved. Moreover, although discharge capacity is increasing [ the mole ratio of an enveloping layer ] to 5%, if the mole ratio of an enveloping layer is increased further, discharge capacity will decrease. This is for the rate of  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  with a small capacity to increase. Moreover, it became clear that the discharge property in a high rate improves as the rate of an enveloping layer increased. On the other hand, the cycle property shows the property with the mole ratio of an enveloping layer good in 5 to 20% of range. As mentioned above,  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  By considering as 1% - 40% of range by the mole ratio to  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , the amount of coats can acquire the outstanding effectiveness. It is good to make it to 5% - 20% more preferably. In addition, a well-known approach can be used, without being limited to the above-mentioned approach as the coat approach. Moreover, although it will not be limited especially if it is a nickel-cobalt hydroxide and the metal which can coprecipitate as M which is the third element of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , and M are metals other than Co and nickel), aluminum, Mg, Ti, Mn, Fe, Cr, and Cu are good more preferably. Moreover, in  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , and M are metals other than Co and nickel), and  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0.01 \leq x \leq 0.1$ ), the same result as the above is obtained in the shown presentation. in addition -- as the particle of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.15 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , and M are metals other than Co and nickel) -- primary and an aggregated particle -- the primary particle is preferably better although you may be whichever. In addition, since the positive active material concerning this invention is excellent in electronic conductivity, it can reduce the amounts of \*\*\*\* assistants, such as an acetylene black metallurgy group particle conventionally contained in a positive-electrode binder layer. If this decrement is transposed to positive active material, the further high-capacity-izing is possible. As a configuration of a cell, configurations, such as a square shape, a cylindrical shape, a coin form, or a paper form, may be what kind of things, and are not limited about the structure of a cell, the structure of a positive electrode or a negative electrode, and a configuration, either. In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which becomes this invention, you may be organic [ as the combination of organic / as the combination of a positive electrode, a negative electrode and a separator, and nonaqueous electrolyte or a positive electrode, a negative electrode, and a separator /, the combination of an inorganic solid electrolyte and nonaqueous electrolyte or a positive electrode, a negative electrode and a separator, organic or an inorganic solid electrolyte, and nonaqueous electrolyte or a positive electrode, a negative electrode, and a separator ], or the combination of an inorganic solid electrolyte and nonaqueous electrolyte as the configuration. Of course, if it is the solid electrolyte of ion conductivity, nonaqueous electrolyte will serve as an unnecessary configuration. Furthermore, the activity of a well-known thing is possible for each of nonaqueous electrolyte, electrolyte salts, etc. in organic [ as a separator or a separator ] or an inorganic solid electrolyte, and a list.

[0011] Furthermore, an organic solvent is not limited fundamentally, either. If conventionally used for the lithium cell, the same effectiveness as this invention will be acquired. For example, as a solvent, what mixed hypoviscosity solvents, such as 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, diethyl carbonate, and a methyl FORU mate, can use for high dielectric constant solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, and a sulfolane.

[0012] When applying to a nonaqueous electrolyte rechargeable lithium-ion battery, in this invention, as long as the host substances of a negative electrode are occlusion and the thing which can be emitted, what kind of thing is sufficient as them, and a lithium ion for example corks, carbon, amorphous carbon,  $\text{SnO}$  and  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  (or it  $\text{Sb(s)}$   $\text{M}=\text{Hg}$ , and P, B, Si and germanium --) however,  $0 \leq X < 1$  and  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (or it  $\text{Sb(s)}$   $\text{M}=\text{Hg}$ , and P, B, Si and germanium --) however,  $0 \leq X < 1$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ , and  $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})$  -- two ( $\text{M}=\text{Mg}$ , P, B, Si, germanium, Sb and As, or Mn --) However, it can illustrate that it is one sort chosen from  $0 \leq X < 3$ ,  $\text{LiSiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ , or  $\text{LiSnO}_2$ , or two sorts or more.

[0013]

[Effect of the Invention] According to this invention, the nonaqueous electrolyte rechargeable

battery excellent in high capacity and the discharge property at the time of a high rate can be offered. Therefore, industrial worth of this invention is very high.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-149950  
(P2000-149950A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		C 5 H 0 1 4
	10/40		Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-326431	(71) 出願人	000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(22) 出願日	平成10年11月17日 (1998.11.17)	(72) 発明者	北野 真也 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内
		Fターム (参考)	5H003 AA01 AA02 BB05 BC01 BC05 BD00 BD03 5H014 AA02 EE10 HH00 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL12 AM05 AM07 DJ16 DJ17 HJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量かつハイレート時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明になる非水電解質二次電池は、 $\text{LiNi}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属) の粒子表面が単層構造の $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0.01 \leq x < 0.1$ ) で被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属)の粒子表面が単層構造の $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0.01 \leq x < 0.1$ )で被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。

【0003】これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガン酸化物を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料やスズ酸化物などを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】この非水電解質二次電池、特に正極活物質としてリチウムニッケル系複合酸化物を使用する電池では、リチウムコバルト系複合酸化物使用する電池に比べ高容量化が期待できる。しかしながら、放電末期において分極による電圧降下が著しく大きいため、ハイレート放電時の特性が劣るといった問題がある。そこで、本発明の目的とするところは、高容量かつハイレート時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質二次電池は、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属)の粒子表面が単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウムで被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に、好適な一実施の形態を用いて本発明を説明するが、本発明の趣旨を越えない限

り、以下に限定されるものでないことはいうまでもない。本発明になる非水電解質二次電池は、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属)の粒子表面が単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウムで被覆された正極活物質を備えたことを特徴とするものであり、高容量の $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 正極活物質の粒子表面を電子導電性に優れた単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ) で被覆することにより、正極活物質の電子伝導度を向上することができる。その結果、活物質の粒子間の抵抗を小さくすることができ、ハイレート時の放電特性を改善することができる。表1に単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ) のMgの組成比 (x) と、電子伝導度、放電容量及び容量劣化率(20<sup>th</sup>後)との関係を示す。これらの電気化学的特性については、3端子ガラスセルを用いて測定を行なった。正極を製作するにあたっては、正極材料にマグネシウム含有コバルト酸リチウム ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ; ただし、xは0、0.01、0.03、0.05、0.10、0.15) を使用し、このマグネシウム含有コバルト酸リチウム ( $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ; ただし、xは0、0.01、0.03、0.05、0.10、0.15) の粉末88重量部と、導電助剤であるカーボンブラック7重量部と、結着材であるポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン溶液を適宜加えながら混練してスラリーを作製した。そして、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で真空乾燥させてそれぞれの正極を作製した。上記で作製した正極を作用極に用い、リチウム金属電極を対極と参照極とに用いた。電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム $\text{LiPF}_6$ を1 mol/lの割合で溶解させた溶媒を用いた。充放電試験は、上記で作製した3端子ガラスセルを用いてそれぞれについて行った。充電電流は、0.5mA/cm<sup>2</sup>とし、リチウム金属に対して4.3Vまで充電した後、0.5mA/cm<sup>2</sup>の放電電流でリチウム金属に対して3.0Vまで放電した。また、サイクル試験はこの操作を繰り返すことによって行なった。電子伝導度測定用試料は、上記で合成した $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ を4mm×5mm×20mmの角柱に加圧成形後、800℃で12時間焼結させた後、金ペーストを両端に塗布後、ペーストを乾燥固化させてそれぞれ製作した。電子伝導度測定は、二端子法によりドライ窒素気(露点-60℃以下)下で直流法を用いて測定を行なった。

## 【0007】

## 【表1】

10

20

30

40

X	電子伝導度	放電容量	容量劣化率 (20サイクル後)
0	$1.9 \times 10^{-4}$	147	10.5
0.01	$9.7 \times 10^{-2}$	149	9.6
0.03	$1.0 \times 10^{-1}$	143	10.1
0.05	$1.1 \times 10^{-1}$	140	11.3
0.10	$5.8 \times 10^{-2}$	134	14.2
0.15	$4.1 \times 10^{-3}$	129	15.5

【0008】表1より、被覆するマグネシウム含有リチウムコバルト酸の $M_2$ の組成比Xが、原子比で0.01以上0.1未満、より好ましくは0.01以上0.03以下とするのが望ましいことがわかった。この範囲であれば電子伝導度、放電容量及び容量劣化率(20サイクル後)の全てにおいて良好な性能を示すことが明らかである。次に、本発明になる正極活物質を合成した。すなわち、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の合成には、共沈法を用いて行なった。まず、0.8mol/lの硝酸ニッケルと0.2mol/lの硝酸コバルトを溶解させた水溶液を30℃に保ち、水酸化ナトリウム水溶液を滴下することによりpHを10~13として、ニッケルとコバルトの水酸化物( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ )を共沈させ生成した。次に、この2mol/lのニッケルコバルト水酸化物に水を加え分散液とし、この分散液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下することによりpHを10~13に保ちながら、この分散液に0.99mol/lの硝酸コバルトと0.01mol/lの硝酸マグネシウムとを溶解させた水溶液を滴下し、ニッケルコバルト水酸化物の表面にマグネシウムコバルト水酸化物を析出させて、マグネシウムコバルト水酸化物で被覆されたニッケルコバルト水酸化物を合成した。このとき、硝酸コバルトと硝酸マグネシウムとを溶解させた水溶液の滴下量は、分散液に加えたニッケルコバルト水酸化物のモル数に対して1モル%となるようにした。ここで、水酸化物の組成は、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム溶液の濃度を調整することにより調整することができ、また、被覆量は、硝酸コバルト-マグネシウ

ム水溶液の滴下量を調整することにより調整することができる。次に、合成した水酸化物を水洗、乾燥を行なった後、このマグネシウムコバルト水酸化物で被覆されたニッケルコバルト水酸化物に水酸化リチウムをマグネシウムコバルト水酸化物で被覆されたニッケルコバルト水酸化物1モルに対し水酸化リチウムが1モルになるように混合し、酸素や空気などの酸化雰囲気中、600~900℃で24時間焼成することにより、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を合成した。なお、第三元素のMを添加した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_x\text{O}_2$ を合成する場合は、ニッケルコバルト水酸化物を合成する際に第三元素のMを添加することにより合成することができる。上記の共沈法により合成した、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ について電子伝導度とハイレート時の放電容量および充放電特性について上記と同様の方法で測定を行なった。また、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ について、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の被覆量が $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  :  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のモル比で5 : 95、10 : 90、20 : 80、30 : 70、40 : 60、50 : 50としたものを上記同様の手法にて調整し、同様の試験を行った。この結果を表2に示す。なお、充電電流は0.5mA/cm<sup>2</sup>とし、リチウム金属に対して4.3Vまで充電した後、5mA/cm<sup>2</sup>の放電電流でリチウム金属に対して3.0Vまで放電した。また、サイクル試験はこの操作を繰り返すことにより行なった。

【0009】

【表2】

被覆層のモル比	電子伝導度 (S/cm)	5.0mA/cm <sup>2</sup> での放電容量 (mAh/g)	容量劣化率(%) (20 サイクル後)
0 : 100	$3.4 \times 10^{-4}$	154	9.8
1 : 99	$5.6 \times 10^{-3}$	159	9.1
5 : 95	$3.7 \times 10^{-2}$	162	8.1
10 : 90	$7.3 \times 10^{-2}$	166	7.4
20 : 80	$8.4 \times 10^{-2}$	161	7.6
30 : 70	$9.1 \times 10^{-2}$	157	8.3
40 : 60	$9.3 \times 10^{-2}$	154	8.5
50 : 50	$9.5 \times 10^{-2}$	145	9.2

【0010】表2より、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆することにより、電子伝導度が向上することがわかった。また、被覆層のモル比が5%までは放電容量が増加しているが、被覆層のモル比を更に増やすと放電容量は減少している。これは、容量の小さい $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の割合が増えるためである。また、被覆層の割合が増えるにしたがい、ハイレートでの放電特性が向上することが明らかとなった。一方、サイクル特性は、被覆層のモル比が5から20%の範囲で良好な特性を示している。以上のように、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の被覆量は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ に対してモル比で1%~40%の範囲とすることにより、優れた効果を得ることができる。より好ましくは5%~20%にするのがよい。なお、被覆方法としては上記の方法に限定されることなく公知の方法が使用できる。また、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属)の第三元素であるMとしては、ニッケル-コバルト水酸化物と共沈することのできる金属であれば特に限定されないが、より好ましくは、Al, Mg, Ti, Mn, Fe, Cr, Cuが良い。また、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属)及び $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0.01 \leq x < 0.1$ )において、示した組成においては上記と同様の結果が得られる。加えて、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.15 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ , MはCo, Ni以外の金属)の粒子としては一次、二次粒子どちらであってもよいが、好ましくは一次粒子のほうがよい。加えて、本発明にかかる正極活物質は電子導性に優れるため、従来正極合剤層に含有するアセチレンブラックや金属粒子等の導伝助剤量を減らすことができる。この減少分を正極活物質に置き換えればさらなる高容量化が可能である。電池の形状としては、角形、円筒形、コイン形またはペーパー形等形状はどんなものであってもよいし、電池の構造、正極や負極の構造、構成についても限

定されるものではない。本発明になる非水電解質二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータ、有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせであっても構わない。むしろ、イオン導電性の固体電解質であれば非水電解液は不要な構成となる。さらに、セパレータあるいはセパレータとしての有機又は無機固体電解質、並びに非水電解液、電解質塩等は、いずれも公知のものの使用が可能である。

【0011】さらに、有機溶媒も基本的に限定されるものではない。従来リチウム電池に用いられているものであれば本発明と同様の効果が得られる。例えば溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォルメートなどの低粘度溶媒を混合したものが用いることができる。

【0012】本発明において、非水電解質リチウムイオン二次電池に適用する場合、負極の宿主物質はリチウムイオンを吸蔵、放出できるものであればいかなるものでもかまわないし、たとえば、コークス、カーボン、アモルファスカーボン、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  (M=Hg, P, B, Si, Ge又はSb、ただし $0 \leq X < 1$ )、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M=Hg, P, B, Si, Ge又はSb、ただし $0 \leq X < 1$ )、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$  (M=Mg, P, B, Si, Ge, Sb, As又はMn、ただし $0 \leq X < 3$ )、 $\text{LiSiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{LiSnO}_2$ の中から選ばれ

7

る1種又は2種以上であることを例示することができる。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、高容量かつハイレート

(05) 特開2000-149950(P

8

時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。よって、本発明の工業的価値は極めて高い。